



Kualitas dan Kuantitas Nanotube Karbon yang Dihasilkan dari Dekomposisi Katalitik Metana pada Berbagai Promotor Tekstural dengan Katalis Berbasis Ni-Cu

Yuswan Muharam dan Daniel

Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI Depok 16424

Abstract

Nowadays, nanocarbon is one of the most developed nanotechnology products. Carbon nanotubes are the most conducted nanocarbons because of their unique properties and structures, hence they are applied as hydrogen storages, nanoscale transistors, flat panel display, supercapacitors, nanopropes, sensors, and catalysts. However, there is a structure limitation of carbon nanotubes for every application. Carbon nanotubes that are fit for hydrogen storages, has single-walled, small diameter, long, and uniform. Quality of carbon nanotubes is not only influenced by the reaction temperatures of catalytic decomposition of methane, but also by the catalyst particle size which is influenced by catalyst preparation method. This research is to observe the quality and quantity of carbon nanotubes produced from catalytic decomposition of methane at various textural promoters in the Ni-Cu-based catalysts. The textural promoters (SiO_2 , MgO , Al_2O_3) were added to the Ni-Cu-based catalysts by impregnation method. Furthermore, the catalysts were packed to a reactor which is online with gas chromatography. The temperature inside the reactor is 700°C . The results analyzed are the catalyst characterization, methane conversion, carbon and hydrogen yields, and carbon characterization. Activity test shows that the Ni-Cu- SiO_2 catalyst is the most active one with the average CH_4 conversion of 93.30. SEM characterization shows that the Ni-Cu- Al_2O_3 catalyst is of producing carbon with smaller diameter (100-250 nm). This results is consistent with the XRD tests performed to determine the size of catalyst particles, where the catalyst with alumina as the textural promoter has the smallest diameter.

Keywords: Carbon nanotube, impregnation, textural promoter, catalytic decomposition of methane

Pendahuluan

Nanoteknologi digunakan untuk memproduksi material atau alat yang berukuran nano. Selama beberapa tahun terakhir, nanoteknologi berkembang pesat secara luas. Riset mengenai nanoteknologi berkembang lima kali lipat dari 1997 hingga 2002. Selain itu, pertumbuhan industri nanoteknologi diprediksi akan berkembang dari \$225 juta menjadi \$700 milyar dari tahun 2005 hingga tahun 2007.

Salah satu produk nanoteknologi adalah nanokarbon yang merupakan material padat yang terdiri atas ikatan rantai karbon yang berbentuk bulat maupun pipa, yang berukuran kecil dalam skala nanometer. Berdasarkan bentuknya, nanokarbon terbagi menjadi tiga, yaitu *fullerene* yang berbentuk bulat, karbon nanotube yang berbentuk pipa, dan karbon nanofiber yang berbentuk serabut dan tidak teratur [Peterson dkk, 1999].

Dari semua bentuk nanokarbon, nanotube karbon merupakan nanokarbon yang paling banyak dikaji dan dikembangkan karena struktur dan sifat fisiknya yang unik, serta mempunyai nilai tambah yang tinggi karena dapat digunakan sebagai penyimpan hidrogen, *nanoscale transistor*, *flat-panel display*, superkapasitor, *nanopropes* dan sensor, serta katalis.

Produksi nanotube karbon dalam jumlah besar telah dilakukan dengan menggunakan metode *arc discharge*, *laser ablation*, dan *chemical vapour deposition* (CVD). Akan tetapi proses-proses ini memerlukan energi yang sangat besar dan proses pemurnian produk sehingga biaya produksinya sangat mahal dan sulit *discale-up* (Li dkk, 2000).

Metode lain untuk memproduksi nanotube karbon adalah reaksi dekomposisi metana. Reaksi ini ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = +75 \text{ kJ/mol}$) bersifat endotermal sehingga temperatur reaksinya tinggi (Song dkk, 2005). Oleh karena itu, digunakan katalis untuk menurunkan energi aktivasi. Dengan demikian konversi maksimum dapat dicapai pada suhu yang lebih rendah.

Produksi nanotube karbon melalui reaksi dekomposisi katalitik metana tidak memerlukan

* Telp.: (021) 7863516
Faks.: (021) 7863515
Email: muharam@che.ui.ac.id

pemurnian produk, namun untuk mendapatkan kualitas karbon yang diinginkan (nanotube berdiameter kecil dan seragam) dibutuhkan temperatur operasi yang cukup tinggi ($>700^{\circ}\text{C}$) (Li dkk, 2005). Padahal, pada temperatur tinggi katalis mudah terdeaktivasi, selain deposit karbon yang menutupi permukaan katalis, yang menyebabkan *lifetime* katalis tidak berlangsung lama.

Penggunaan Ni menjadikan pembentukan nanotube karbon dapat dilakukan pada temperatur yang lebih rendah daripada penggunaan Fe dan Co, karena titik lelehnya lebih rendah. Katalis berbasis Ni menghasilkan *yield* yang lebih besar daripada katalis berbasis Fe dan Co, walaupun nanokarbon yang dihasilkan pada penelitian tersebut bukan nanotube melainkan nanofilamen (Ermakova dkk, 2001). Hal ini terjadi karena temperatur reaksi pada penelitian tersebut tidak memungkinkan katalis berada dalam keadaan cair yang merupakan syarat untuk terbentuknya nanotube karbon (Chen dkk, 2001). Keadaan cair suatu katalis baru dapat terjadi pada temperatur sedikit di bawah titik leleh inti aktif katalis tersebut. Penambahan logam kedua sebagai *structural promoter*, seperti Cu dipercaya dapat menurunkan titik leleh suatu katalis (Chen dkk, 2004) disamping dapat meningkatkan aktivitas katalis.

Selain dipengaruhi oleh temperatur operasi, kualitas nanotube karbon dipengaruhi juga oleh diameter katalis. Penelitian menunjukkan bahwa diameter katalis yang kecil menghasilkan nanotube karbon dengan diameter yang kecil pula (Iijima, 2002). Hal ini sesuai dengan pernyataan yang telah diterima secara umum oleh para ahli bahwa ukuran nanokarbon yang dihasilkan sedikit lebih kecil daripada ukuran partikel inti aktif katalis [Iijima dkk, 2002]. Dan juga, pertumbuhan *single-walled carbon nanotube* (SWNT) terjadi pada katalis yang ukuran partikelnya lebih kecil daripada *multi-walled carbon nanotube* (MWNT) (Serp dkk, 2003).

Nanotube karbon hanya dapat diproduksi sebanyak 100 ton/tahun dengan harga yang mahal (€ 100-5000/kg) karena nanotube karbon masih belum dapat diproduksi dengan *yield* yang tinggi (He dkk, 2006). Sedangkan nanotube karbon berkualitas baik sebagai penyimpan hidrogen adalah nanotube karbon yang *single-wall* (diameternya kecil), panjang, dan seragam.

Ukuran nanopartikel nikel sebagai inti aktif dapat tetap dijaga pada saat kalsinasi dengan cara menambahkan *textural promoter* yang berupa *hard reduce oxide* (HRO), seperti alumina, silika, titanium oksida, magnesita dan lain sebagainya. Pada umumnya, kalsinasi menyebabkan sintering partikel-partikel inti aktif sehingga diameternya menjadi lebih besar. Tanpa penambahan *textural promoter* ukuran partikel nikel menjadi lima kali dari ukuran semula setelah dikalsinasi hingga suhu 800°C . Sedangkan dengan *textural*

promoter, ukuran rata-rata partikel nikel tidak berubah setelah dikalsinasi pada suhu yang sama (Ermakova dkk, 1999).

Beberapa penelitian yang dilakukan sebelumnya juga membuktikan bahwa penyangga alumina (Al_2O_3) dan silika (SiO_2) memberikan konversi metana dan produk nanokarbon yang lebih tinggi daripada penyangga lainnya seperti MgO , TiO_2 , dan ZrO_2 (Reshetenko dkk, 2003). Walaupun memberikan karbon dalam jumlah besar dan hampir sama, penyangga silika tidak menghasilkan nanokarbon dalam bentuk tube. Hal ini berbeda dengan penyangga alumina, dimana dengan komposisi tertentu dan temperatur yang lebih tinggi, akan menghasilkan nanokarbon dalam bentuk tube. Penelitian oleh Muharam tentang pengaruh *textural promoter* pada katalis berbasis Ni-Cu yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi terhadap kualitas dan kuantitas nanokarbon melalui reaksi dekomposisi katalitik metana menunjukkan bahwa penggunaan Al_2O_3 menghasilkan nanokarbon dengan kualitas yang lebih baik daripada menggunakan SiO_2 maupun MgO (Muharam dkk, 2007).

Ukuran diameter inti aktif katalis dapat dikontrol oleh metode preparasinya. Untuk menghasilkan nanokarbon pada reaksi dekomposisi katalitik metana, katalis yang digunakan dapat dipersiapkan dengan metode presipitasi atau ko-presipitasi, impregnasi, sol gel, maupun dengan metode kombinasi seperti kopresipitasi-sol gel, dan kopresipitasi-impregnasi. Metode-metode ini dapat menghasilkan inti aktif katalis Ni berukuran nanometer yang dapat digunakan untuk menghasilkan karbon nanotube. Penelitian sebelumnya dengan metode preparasi kopresipitasi dan variasi suhu kalsinasi, menghasilkan inti aktif katalis Ni berukuran 4-16 nm (Muharam dkk, 2007).

Landasan Teori

Dekomposisi merupakan reaksi kimia yang memutus ikatan suatu senyawa menjadi unsur-unsur atau senyawa yang lebih sederhana. Contohnya adalah dekomposisi metana yang memutus ikatan C-H pada metana menjadi hidrogen dan karbon. Reaksinya adalah



Analisis termodinamika reaksi dekomposisi metana menyatakan bahwa nilai energi bebas Gibbs (ΔG_r°) dan energi dekomposisi metana (ΔH_r°) pada suhu 198 K, masing-masing sebesar 50,8 kJ/mol dan 75 kJ/mol. Nilai ΔG_r° yang positif menunjukkan bahwa reaksi tidak akan bisa berjalan dengan spontan. Apabila reaksi berjalan, konversi tidak akan besar. Nilai ΔH_r° yang positif menandakan reaksi bersifat endotermis.

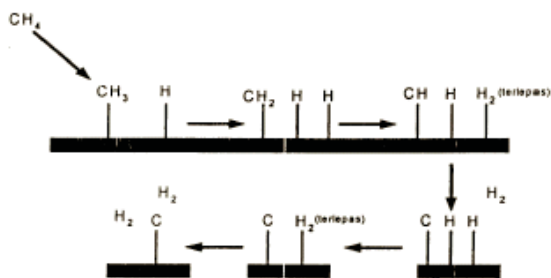
Konversi akan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaksi sehingga reaksi ini harus dilakukan pada temperatur sangat tinggi.

Temperatur reaksi berperan penting dalam meninjau ekonomi suatu proses industri. Proses yang dilakukan pada temperatur yang lebih rendah jelas lebih menguntungkan daripada proses bertemperatur tinggi, karena lebih hemat dari segi energi. Oleh karena itu, untuk menurunkan temperatur reaksi perlu ditambahkan katalis yang dapat menurunkan energi aktivasi.

Pada proses ini dihasilkan dua jenis produk yang memiliki nilai tinggi, yaitu gas hidrogen yang bebas dari CO dan CO₂ serta material karbon berukuran nano. Dekomposisi metana awalnya bertujuan untuk mendapatkan gas H₂ murni dan memiliki konsentrasi yang besar. Pada sektor energi, bahan bakar alternatif hidrogen diarahkan sebagai bahan bakar sel bahan bakar (*fuel cell*) yang dapat membangkitkan listrik. Kemudian, setelah ditemukannya material karbon selain grafit dan intan yang diduga dapat terbentuk dari reaksi ini, maka perkembangan penelitian dekomposisi metana pun semakin pesat.

Pada reaksi dekomposisi metana, sebuah molekul metana direngkah menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen.

Gambar 1 menunjukkan mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana. Atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium. Dan pada akhirnya didapatkan sebuah atom karbon dan dua molekul hidrogen pada akhir reaksi.



Gambar 1. Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana

Salah satu teori mekanisme pertumbuhan nanokarbon menyebutkan bahwa mekanisme pertumbuhan nanokarbon dipengaruhi oleh laju pembentukan lapisan karbon terhadap laju pergerakan metal. Dalam teori itu, Safronov dan Kovalski menyatakan bahwa mekanisme pertumbuhan karbon diawali dengan pembentukan lapisan karbon yang membungkus partikel katalis yang meleleh, lalu diikuti dengan pecahnya lapisan karbon tersebut akibat tekanan uap logam katalis dan impuls mekanik yang diterima

katalis. Mereka berpendapat bahwa jika kecepatan partikel logam lebih cepat dari pembentukan lapisan karbon maka nanokarbon yang diperoleh berbentuk *nanochain* atau *torn shell*, namun jika hal yang sebaliknya terjadi maka nanokarbon yang diperoleh adalah karbon berbentuk bambu. Nanotube karbon baru diperoleh bila laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama.

Teori mekanisme pertumbuhan oleh Chen dkk (2001) menyatakan bahwa laju pembentukan karbon dan laju pergerakan katalis dipengaruhi oleh keadaan katalis pada saat reaksi dan juga oleh komposisi umpan. Karbon berbentuk bambu terbentuk apabila partikel logam berada dalam keadaan *quasi-liquid*, yaitu keadaan dimana logam setengah meleleh. Keadaan *quasi-liquid* itu memungkinkan logam bergerak sepanjang struktur grafit, namun karena hanya sedikit meleleh, laju pergerakan logamnya tidak lebih cepat daripada laju pembentukan lapisan karbon.

Berdasarkan kedua teori di atas, agar nanotube karbon terbentuk, laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam harus sama. Untuk itu, partikel logam harus berada pada keadaan meleleh (*liquid*).

Menurut Kuznetsov dkk (2001), faktor yang menentukan jenis karbon yang dihasilkan pada dekomposisi metana adalah proses nukleasi karbon pada permukaan partikel logam yang jenuh akan karbon. Partikel logam yang jenuh karbon ini dicapai pada saat logam berada dalam fasa *liquid*, yaitu pada temperatur sedikit di bawah temperatur eutektik. Karbon-karbon tersebut selanjutnya bergabung membentuk ikatan heksagonal yang kemudian bertransformasi menjadi lembaran grafit.

Apabila permukaan partikel logam kurang jenuh akan karbon, nukleus yang dihasilkan berukuran relatif besar dan tumbuh secara berkesinambungan menghasilkan pembentukan lembaran grafit yang menutupi sebagian besar permukaan partikel logam. Karena permukaan logam kurang jenuh karbon, nukleus berikutnya tumbuh di bawah nukleus yang pertama tanpa berikatan dengan partikel logam di permukaan. Hal ini berlangsung terus-menerus sehingga didapatkan tumpukkan lembaran grafit menuju sudut tertentu atau sejajar arah aksial dan fiber (

Gambar 2. (a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

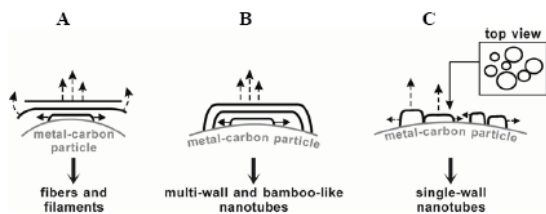
Proses pembentukan *multi-walled nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukelus berikutnya akan selalu

berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme pertumbuhan MWNT, sebelum terbentuk nukleus yang baru, terjadi difusi atom karbon membentuk nanotube, begitu seterusnya sehingga diperoleh dinding nanotube yang berlapis-lapis (

Gambar 2. (b)).

Berbeda dengan proses pertumbuhan nanofilamen dan MWNT, pada pertumbuhan SWNT, beberapa nukleus mengendap pada permukaan partikel logam yang sama. Hal ini dapat terjadi jika karbon permukaan partikel logam sangat jenuh akan karbon (

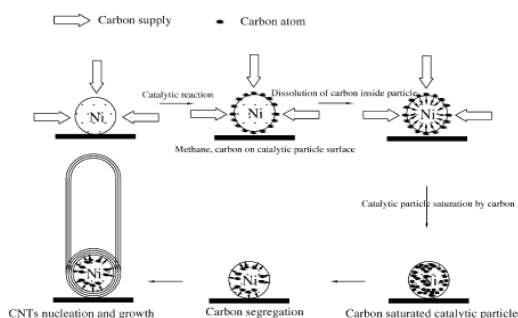
Gambar 2. (c)).



Gambar 2. Mekanisme pembentukan nukleus pada pertumbuhan (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT (Ermakova dkk, 2001)

He dkk (2006) menggambarkan mekanisme pertumbuhan karbon nanotube seperti pada

Gambar 3. Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjumlahan karbon pada partikel nikel. Pada suatu saat, partikel nikel akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan adanya pemisahan karbon, maka nanotube karbon tumbuh secara berkesinambungan.



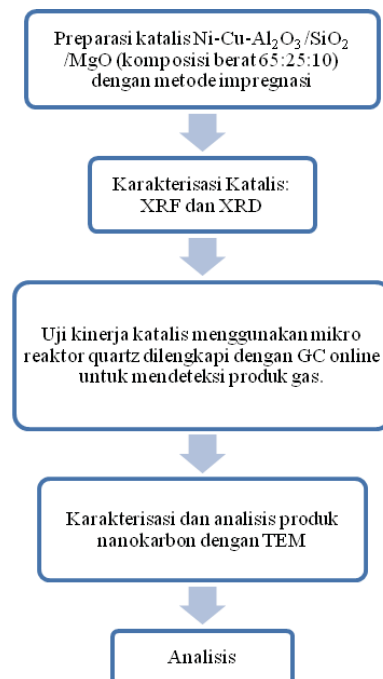
Gambar 3. Skema pertumbuhan CNT (He dkk, 2006)

Metodologi

Penelitian ini diawali dengan tahap kalibrasi alat dan preparasi katalis yang dilanjutkan dengan

karakterisasi serta uji aktivitas dan stabilitas katalis serta produk nanokarbon yang dihasilkan. Diagramnya dapat dilihat pada Gambar 4.

Preparasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi. Prekursor nikel dalam bentuk nitrat hidrat dipisahkan terlebih dahulu dari hidratnya lalu didehidrasi di dalam oven pada temperatur 120°C selama 5 jam dan kalsinasi berturut-turut pada temperatur 250°C, 450°C, dan 700°C, masing-masing selama 1 jam. Nikel oksida yang diperoleh kemudian dicelupkan ke dalam larutan tembaga nitrat hidrat dan dipanaskan sampai pelarut beserta nitrat terpisahkan. NiO-Cu(OH)₂ yang diperoleh dikeringkan sebelum dicelupkan ke dalam larutan *textural promoter* untuk diimpregnasi. Metode impregnasi *textural promoter* sama seperti impregnasi Cu. Setelah dikeringkan pada suhu 120°C selama 5 jam, NiO-Cu(OH)₂-Al(OH)₃ yang dihasilkan dikalsinasi berturut-turut pada temperatur 250°C, 450°C, dan 700°C masing-masing selama 1 jam.



Gambar 4. Diagram alir penelitian

Pada reaksi ini, katalis sebanyak 0,2 gram digunakan. Reaktor berbentuk tabung kuarsa berdiameter 16 mm dengan *furnace* dan terpasang online dengan GC-TCD Shimadzu yang memiliki bypass langsung ke ventilator. Setelah suhu reaksi tercapai, yaitu 700°C, katalis direduksi terlebih dahulu secara *insitu* di dalam reaktor unggun tetap dengan mengalirkan gas hidrogen dengan laju alir 60 mL/menit selama satu jam. Selanjutnya, gas metana dialirkan ke

dalam reaktor dengan laju alir 27 mL/menit. Setiap 10 menit laju alir gas keluar reaktor diukur dengan metode *bubble soap* dan komposisinya dianalisis dengan menginjeksikan gas keluar ke GC yang terpasang online dengan reaktor. Uji aktivitas katalis diakhiri saat *pressure drop* sangat tinggi (mendekati 1 kgf/cm²) sehingga umpan tidak dapat dialirkan masuk lagi.

Karakterisasi yang dilakukan meliputi karakterisasi katalis dengan menggunakan XRD dan XRF untuk mengetahui ukuran partikel katalis dan komposisi aktual katalis, dan karakterisasi produk dengan menggunakan GC-TCD untuk mengetahui konversi metana dan SEM untuk mengetahui kualitas nanotube karbon yang dihasilkan.

Hasil dan Pembahasan

Katalis yang dihasilkan berwarna hitam kecoklatan seperti yang terlihat pada

Gambar 5.



Gambar 5. Katalis Ni-Cu-Al₂O₃/SiO₂/MgO

Karakterisasi X-Ray Fluorescence (XRF)

Karakterisasi XRF bertujuan untuk mengetahui komposisi aktual dari katalis. Komposisi aktual katalis diharapkan sesuai dengan komposisi desain. Hal ini bertujuan untuk memastikan bahwa diantara ketiga katalis yang diujicoba tidak terdapat perbedaan komposisi yang signifikan sehingga yang menjadi faktor penyebab perbedaan karakter katalis adalah jenis *textural promoter* bukan komposisi. Tabel menampilkan perbandingan komposisi desain dan komposisi aktual dari ketiga katalis.

Tabel 1. Perbandingan komposisi desain dan komposisi aktual katalis Ni-Cu-Al₂O₃/MgO/SiO₂

Katalis	Komposisi desain katalis	Komposisi aktual katalis
---------	--------------------------	--------------------------

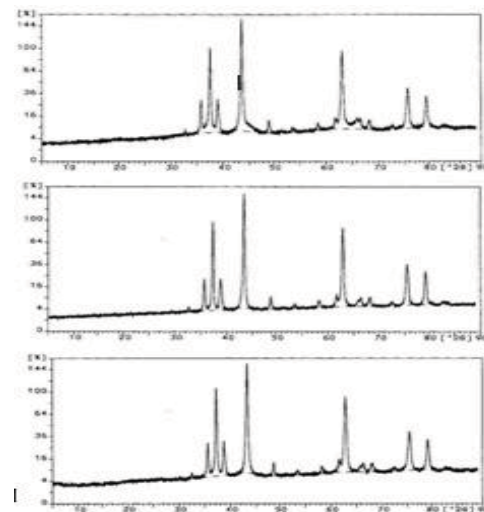
Ni-Cu-Al ₂ O ₃	65-25-10	63,6-27,5-8,9
Ni-Cu-MgO	65-25-10	67,5-25,4-9,5
Ni-Cu-SiO ₂	65-25-10	64,6-24,4-11

Hasil karakterisasi XRF memperlihatkan bahwa terdapat sedikit penyimpangan antara komposisi desain dengan aktual pada masing-masing katalis. Namun demikian, penyimpangan yang terjadi tidak terlalu signifikan (~1%) sehingga tidak akan mempengaruhi karakter katalis secara signifikan pula.

Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi XRD bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi *textural promoter* terhadap ukuran partikel katalis. Hasil karakterisasi XRD terhadap katalis Ni-Cu-Al₂O₃, Ni-Cu-MgO, dan Ni-Cu-SiO₂ dapat dilihat pada Gambar 6.

Dengan menggunakan PC PDFWin, terdeteksi keberadaan kristal NiO. Tidak ditemukan adanya Ni karena karakterisasi XRD ini dilakukan tanpa proses reduksi katalis terlebih dahulu sehingga senyawa yang terdeteksi adalah NiO. NiO (111) berada pada sekitar 37°, NiO (200) pada 43°, NiO (220) pada 62°, NiO (311) pada 75°, dan NiO (222) pada 79°. Dari hasil karakterisasi tidak terdeteksi adanya kristal NiAl₂O₄, yang merupakan bentuk tidak aktif dari Ni.



Gambar 6. Hasil karakterisasi XRD untuk katalis Ni-Cu-Al₂O₃, Ni-Cu-Mg, dan Ni-Cu-SiO₂

Ukuran partikel NiO dihitung menggunakan persamaan Scherrer pada tiga *peak* dengan intensitas tertinggi, yaitu NiO (111), NiO (200), dan NiO (220).

Hasil perhitungan diameter partikel ditunjukkan pada Tabel 2.

Dari Tabel 2 diketahui bahwa *textural promoter* mempengaruhi diameter partikel katalis meskipun tidak sangat signifikan, kecuali pada katalis Ni-Cu-SiO₂ yang mempunyai diameter yang cukup berbeda dengan katalis lainnya. Ukuran partikel ini selanjutnya menjadi faktor penting dalam memperoleh nanokarbon berkualitas tinggi seperti nanotube karbon. Dalam banyak penelitian disebutkan bahwa nanotube karbon hanya ditemui pada katalis dengan diameter partikel katalis yang kecil. Hal ini akan didukung oleh hasil karakterisasi nanokarbon.

Uji Aktivitas Katalis

Semua katalis yang telah dipreparasi diuji aktivitasnya dalam reaksi dekomposisi katalitik metana untuk menghasilkan nanokarbon dan hidrogen. Pengujian menggunakan reaktor unggun tetap dengan kondisi operasi sebagai berikut:

Tekanan operasi : atmosferik

Temperatur operasi : 700°C

Tabel 2. Hasil perhitungan diameter partikel dari data karakterisasi XRD katalis diameter partikel NiO (nm)

Ni-Cu-Al ₂ O ₃		Diameter rata-rata		35,2717
Sudut (2θ)	d-value (Å)	β	β (rad)	D (nm)
37,485	2,3973	0,26	0,004538	31,90661117
43,55	2,0764	0,22	0,00384	38,45187763
63,105	1,472	0,26	0,004538	35,45653017
Ni-Cu-MgO		Diameter rata-rata		37,7035
Sudut (2θ)	d-value (Å)	β	β (rad)	D (nm)
37,325	2,4072	0,24	0,004189	34,54916098
43,37	2,0846	0,26	0,004538	32,51584127
62,91	1,4761	0,2	0,003491	46,04544088
Ni-Cu-SiO ₂		Diameter rata-rata		54,9979
Sudut (2θ)	d-value (Å)	β	β (rad)	D (nm)
37,255	2,4115	0,22	0,00384	37,68222619
43,29	2,0833	0,24	0,004189	35,2157271
62,92	1,4759	0,1	0,001745	92,09579843

Reaksi dilakukan sampai reaktor tidak dapat menahan tekanan dalam reaktor akibat *pressure drop* yang terlalu besar (*lifetime*). Perbandingan hasil uji

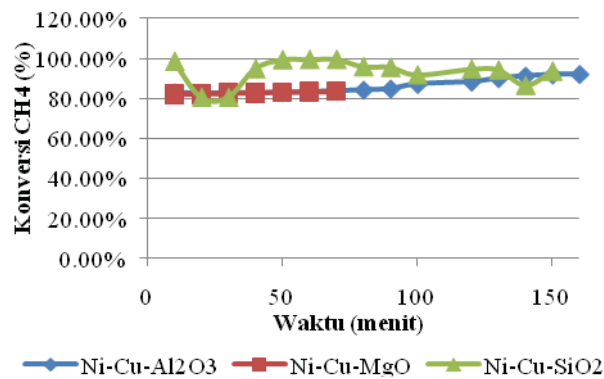
aktivitas katalis dengan *textural promoter* yang berbeda dapat dilihat pada Tabel .

Aktivitas katalis digambarkan oleh besarnya konversi metana. Aktivitas katalis dipengaruhi oleh jenis *textural promoter*. Secara berurutan, konversi metana katalis dari yang terbesar adalah sebagai berikut: Ni-Cu-SiO₂ > Ni-Cu-Al₂O₃ > Ni-Cu-MgO (Tabel 3 dan Gambar 7). Urutan ini berbeda dengan hasil penelitian sebelumnya (Muharam, 2007) dimana dinyatakan bahwa aktivitas katalis yang dipreparasi dengan metode kopresipitasi secara berurutan adalah Ni-Cu-SiO₂ > Ni-Cu-MgO > Ni-Cu-Al₂O₃.

Tabel 3. Hasil uji aktivitas katalis dengan *textural promoter* Al₂O₃/MgO/SiO₂

Katalis (Ni-Cu-)	Loading Ni (% wt)	X _{CH4} (%)	Y _{H2} (%)	Y _c (gr.C/gr.kat)	Lifetime (menit)
Al ₂ O ₃	63.6	86	78.6	3.9	160
MgO	67.5	82.8	95.3	3.65	70
SiO ₂	64.6	93.3	93.6	3.75	150

Persen *yield* hidrogen menunjukkan rasio jumlah mol gas hidrogen yang dihasilkan (aktual) terhadap jumlah mol gas hidrogen yang diprediksi akan dihasilkan (teoritis). Dari Tabel , dapat dilihat bahwa katalis yang menghasilkan *yield* hidrogen tertinggi secara berurutan adalah Ni/Cu/MgO > Ni/Cu/SiO₂ > Ni/Cu/Al₂O₃. Secara teoritis, *yield* hidrogen bergantung pada konversi metana. Konversi metana yang lebih tinggi akan menghasilkan hidrogen yang lebih banyak. Perbedaan urutan aktivitas dan *yield* hidrogen pada penelitian ini kemungkinan disebabkan oleh perbedaan morfologi katalis akibat preparasi impregnasi. Katalis yang dipreparasi dengan metode impregnasi cenderung memiliki distribusi partikel yang tidak merata. Berbeda dengan metode kopresipitasi yang menghasilkan distribusi partikel yang lebih merata karena molekul-molekul prekursor diijinkan mengendap secara bersamaan.



Gambar 7. Perbandingan konversi CH₄

Yield karbon merupakan rasio massa produk karbon terhadap massa katalis. *Yield* karbon tertinggi secara berturutan dihasilkan oleh katalis Ni-Cu-Al₂O₃ > Ni-Cu-SiO₂ > Ni-Cu-MgO. Besarnya *yield* karbon ini dipengaruhi oleh *lifetime* katalis. Katalis Ni-Cu-Al₂O₃ memiliki *lifetime* yang paling lama sehingga menghasilkan karbon yang paling banyak. Sebaliknya katalis yang Ni-Cu-MgO memiliki *lifetime* tersingkat sehingga karbon yang dihasilkan pun lebih sedikit dibandingkan yang lainnya.

Hasil Karakterisasi Nanokarbon

Produk nanokarbon hasil reaksi dekomposisi katalitik metana dapat dilihat pada

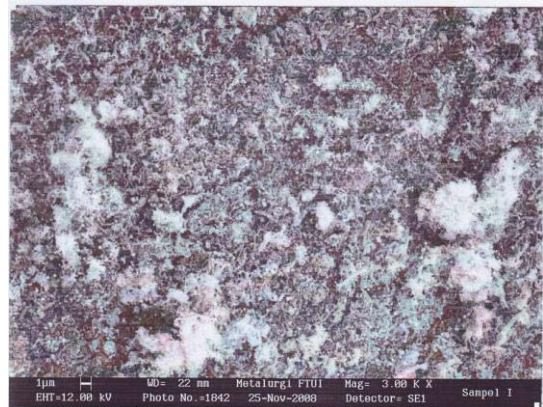
Gambar 8.8 Uji karakterisasi produk nanokarbon menggunakan SEM.

Hasil uji karakterisasi SEM dapat dilihat pada Gambar 9 (Ni-Cu-Al₂O₃), Gambar 10 (Ni-Cu-MgO) dan Gambar 11 (Ni-Cu-SiO₂). Dapat dilihat bahwa produk nanokarbon yang dihasilkan oleh katalis Ni-Cu-Al₂O₃ mempunyai diameter sekitar 100-250 nm, katalis Ni-Cu-MgO berdiameter 250-500 nm, dan katalis Ni-Cu-SiO₂ berdiameter 330-500 nm. Struktur produk nanokarbon yang dihasilkan tidak diketahui karena tiadanya data hasil TEM yang memiliki resolusi yang lebih tinggi daripada SEM.

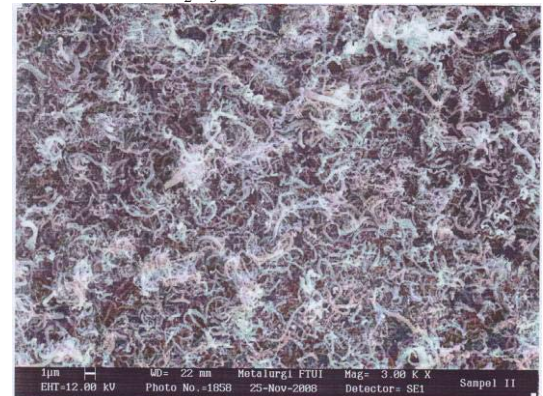


Gambar 8. Produk Nanokarbon

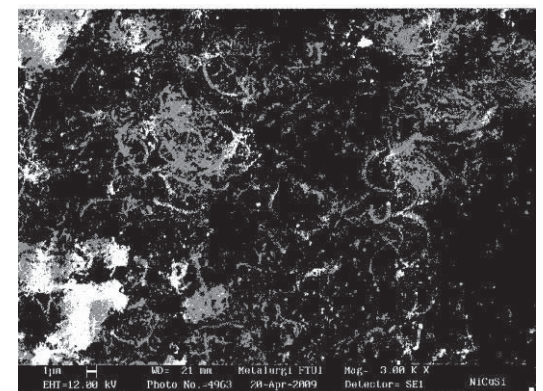
Dari Gambar 9 dapat dilihat bahwa katalis Ni-Cu-Al₂O₃ menghasilkan nanokarbon yang berkualitas lebih baik dari segi diameter nanokarbon daripada produk katalis Ni-Cu-MgO dan Ni-Cu-SiO₂. Hal ini juga menunjukkan kesesuaian dengan besarnya partikel katalis seperti pada karakterisasi katalis dengan XRD.



Gambar 9. Hasil karakterisasi nanokarbon pada katalis Ni-Cu-Al₂O₃



Gambar 10. Hasil karakterisasi nanokarbon pada katalis Ni-Cu-MgO



Gambar 11. Hasil karakterisasi nanokarbon pada katalis Ni-Cu-SiO₂

Kesimpulan

Textural promoter yang berbeda memberikan pengaruh terhadap aktivitas katalis. Katalis yang ber-*textural promoter* Ni-Cu-SiO₂ merupakan katalis teraktif dengan konversi CH₄ rata-rata sebesar 93,30%. *Textural promoter* yang berbeda memberikan pengaruh terhadap besarnya partikel katalis yang juga berpengaruh pada kualitas karbon yang dihasilkan. Katalis dengan *textural promoter* alumina menghasilkan karbon dengan diameter yang kecil (100-250 nm). Metode impregnasi menghasilkan katalis yang memiliki *lifetime* relatif rendah.

Daftar Pustaka

- Chen, J., Li, Y., Ma, Y., Qin, Y. dan Chang L., 2001, Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions, *Carbo* 39:1467-1475.
- Chen J, Li Y, Li Z, Zhang X., 2004, Production of Cox-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts. *Applied Catalysis A*;269:179-186.
- Daenan M, de Fouw RD, Hamers B, Janssen PGA, Schouteden K, Veld MAJ. 2003, *Wondrous World of Carbon Nanotubes*. Eindhoven University of Technology;.
- Dussault L, Dupin JC, Latorre N, Ubieto T, Noé L, Monthieux M, Romeo E, Royo C, Monzón A, Guimon C. 2006, New Ni-Cu-Mg-Al-based catalysts preparation procedures for the synthesis of carbon nanofibers and nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67:1162-1167.
- Ermakova MA, Ermakov DY, Kushinov GG, Plyasova LM. 1999, New nickel catalyst for the formation of the filamentous carbon in the reaction of methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 187:77-84.
- Ermakova MA, Ermakov DY, Chuvilin AL, Kushinov GG. 2001, Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, 201:183-197.
- Grujicic M, Cao G, Gersten B., 2002, An atomic-scale analysis of catalytically-assisted chemical vapor deposition of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*, B94:247-259.
- He C, Zhao N, Shi C, Xiwen D, Li J., 2006, Carbon nanotubes and onions from methane decomposition using Ni/Al catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, 97:109-115.
- Iijima S. *Carbon nanotubes: past, present, and future*. Physica B 2002;323:1-5.
- Kim DH, Woo SI, Yang OB., 2000, Effect of pH in a sol-gel synthesis on the physiochemical properties of Pd-alumina three-way catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26:285-289.
- Kuznetsov VL. *Mechanism of carbon filaments and nanotubes formation on metal catalysts*. Bereskov Institute of Catalysis, Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Rusia.
- Li Y, Chen J, Qin Y, Chang L., 2000, Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst. *Energy and Fuels*, 14:1188-1194.
- Li Y., 2005, Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst. *Carbon*, 43:295-301.
- Muharam Y., Purwanto WW., Siregar, AO., 2007, The Effect of Textural Promoters on the Quantity and Quality of Nanocarbons through Methane Decomposition Using Ni/Cu-based Catalysts, *14th Regional Symposium on Chemical Engineering*.
- Pettersson J, Ove H., 1999, *Hydrogen Storage Alternatives – A Technological and Economics Assesment*. KFB Reports, 27.
- Reshetenko TV, Avdeeva LB, Ismagilov ZR, Chuvilin AL, Ushakov VA., 2003, Carbon capacious Ni/Cu/Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 247:51-63.
- Saputra E. *Studi pengaruh partikel nikel terhadap kinerja katalis Ni-Cu/Al pada reaksi dekomposisi katalitik metana*. Skripsi. Departemen Teknik Gas dan Petrokimia FTUI; 2005.
- Serp P., 2003, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 253:337-358.
- Song L. *Pengaruh keasaman katalis berbasis Ni-Cu terhadap kinerja reaksi dekomposisi katalitik metana menjadi hydrogen dan nanokarbon*. Skripsi. Departemen Teknik Gas dan Petrokimia FTUI; 2005.
- Takenaka S, Serizawa M, Otsuka K., 2004, Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *Journal of Catalysis*, 222:520-531.
- Zhang D, Shi L, Fang J, Dai K, Li X., 2006, Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 97:415-419.